

Our Ref.:  
KON-1845

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x  
In re Application of: :  
T. Suzuki :  
Serial No.: :  
Filed: Concurrently herewith :  
For: DEVELOPER COMPOSITION FOR :  
LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE :  
- - - - -x

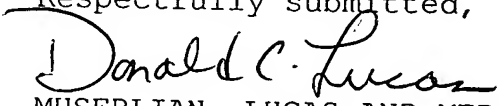
December 15, 2003

Commissioner of Patents  
P.O. BOX 1450  
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,  
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as  
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

  
MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI  
Attorneys for Applicants  
475 Park Avenue South  
New York, NY 10016  
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent  
Application No.: JP2002-371945 filed December 24, 2002.

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月24日

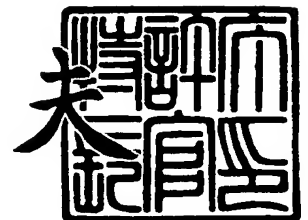
出願番号  
Application Number: 特願2002-371945  
[ST. 10/C]: [JP2002-371945]

出願人  
Applicant(s): コニカミノルタホールディングス株式会社

2003年 9月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3075748

6295



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2517916

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/32  
G03F 7/00 503

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 鈴木 利継

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 現像液、その濃縮物、現像補充液、その濃縮物及び平版印刷版

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム板支持体表面にエチレン性不飽和結合含有単量体、光重合開始剤、および高分子結合剤からなる光重合型感光性樹脂組成物の感光層が形成された平版印刷版の現像液の濃縮物において、水分の含有率が10質量%以下であり、珪酸塩の含有量がSiO<sub>2</sub>質量換算で0.5%以下であることを特徴とする現像液の濃縮物。

【請求項2】 請求項1記載の現像液の濃縮物を水で希釈して得ることを特徴とする現像液。

【請求項3】 請求項2記載の現像液を用いて現像して得ることを特徴とする平版印刷版。

【請求項4】 アルミニウム板支持体表面にエチレン性不飽和結合含有単量体、光重合開始剤、および高分子結合剤からなる光重合型感光性樹脂組成物の感光層が形成された平版印刷版の現像補充液の濃縮物において、水分の含有率が10質量%以下であり、珪酸塩の含有量がSiO<sub>2</sub>質量換算で0.5%以下であることを特徴とする現像補充液の濃縮物。

【請求項5】 請求項4記載の現像補充液の濃縮物を水で希釈して得ることを特徴とする現像補充液。

【請求項6】 請求項5記載の現像補充液を補充して得た現像液を用いて現像して得ることを特徴とする平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷版の現像液、現像液の濃縮物、現像補充液、現像補充液の濃縮物及び平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、感光性平版印刷版の現像処理にはアルカリ金属珪酸塩の現像液が広く用

いられている。従来の感光性平版印刷版の感光層には、オルソキノンジアジド化合物がノボラック樹脂と併用されており、現像液としてはノボラック樹脂の溶解が可能なアルカリ性の珪酸塩水溶液が用いられている。この現像液は感光層のノボラック樹脂を溶解することが可能な pH が 1 3 程度の為、p H 1 3 の付近で良好な pH 緩衝性を有している珪酸塩を現像液に含有させ、（例えば、特許文献 1 参照。）現像液の安定性を付与してきた。

#### 【0 0 0 3】

また、これらの現像液は液体であるため、質量が大きく作業者の取り扱いに負担が大きく、水分を濃縮した現像液が従来より広く提案されている。しかしながら、珪酸を含む現像液は、水分を除去し濃縮すると固化する傾向があり、再び水で希釈しても水に溶解しにくくなってしまい十分な濃縮ができなかった。この問題を回避する為、珪酸を含有する現像液を顆粒状に固化する方法が記載されている（例えば、特許文献 2 ～ 4 参照。）が、珪酸を安定して固形化することが難しくまた製造コストもかかることから実用が難しかった。

#### 【0 0 0 4】

一方、フォトポリマー型 C T P プレートに代表されるエチレン性不飽和結合含有化合物を含有する光重合系の感光層は、一般にノボラック樹脂を使わない為、現像液の pH が 1 2 . 5 未満での設計が可能であり、珪酸を pH 緩衝液として使用する必要がないことから、珪酸塩を含有しない現像液の設計が可能である。このような現像液は（例えば、特許文献 5 参照。）、現像液成分の固形化もしくは濃縮率の高い濃縮物については、これまで提案はされていなかった。フォトポリマー型 C T P プレート用の現像液は、オルソキノンジアジド化合物を含有する従来の感光性平版印刷版に比べて一般的に現像液補充量が多く、特に現像液の軽量化が特に望まれていた。

#### 【0 0 0 5】

##### 【特許文献 1】

特開平 8 - 1 6 0 6 3 3 号公報 （第 1 5 頁）

#### 【0 0 0 6】

##### 【特許文献 2】

特開平 5 - 1 4 2 7 8 6 号公報 (第 1 ~ 8 頁)

【0 0 0 7】

【特許文献 3】

特開平 6 - 2 6 6 0 6 2 号公報 (第 1 ~ 5 頁)

【0 0 0 8】

【特許文献 4】

特開平 7 - 1 3 3 4 1 号公報 (第 7 頁)

【0 0 0 9】

【特許文献 5】

特開 2 0 0 2 - 2 5 1 0 1 9 号公報 (3 4 頁)

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、軽量で使いやすく、水で希釈したときに不溶解等の問題が生じない、平版印刷版の現像液の濃縮物及び現像補充液の濃縮物を提供することにある。

【0 0 1 1】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0 0 1 2】

1 アルミニウム板支持体表面にエチレン性不飽和結合含有単量体、光重合開始剤、および高分子結合剤からなる光重合型感光性樹脂組成物の感光層が形成された平版印刷版の現像液の濃縮物において、水分の含有率が 1 0 質量%以下であり、珪酸塩の含有量が  $\text{SiO}_2$  質量換算で 0. 5 %以下であることを特徴とする現像液の濃縮物。

【0 0 1 3】

2 前記 1 記載の現像液の濃縮物を水で希釈して得ることを特徴とする現像液。

【0 0 1 4】

3 前記 2 記載の現像液を用いて現像して得ることを特徴とする平版印刷版。

4 アルミニウム板支持体表面にエチレン性不飽和結合含有単量体、光重合開始剤、および高分子結合剤からなる光重合型感光性樹脂組成物の感光層が形成された平版印刷版の現像補充液の濃縮物において、水分の含有率が10質量%以下であり、珪酸塩の含有量がSiO<sub>2</sub>質量換算で0.5%以下であることを特徴とする現像補充液の濃縮物。

【0015】

5 前記4記載の現像補充液の濃縮物を水で希釈して得ることを特徴とする現像補充液。

【0016】

6 前記5記載の現像補充液を補充して得た現像液を用いて現像して得ることを特徴とする平版印刷版。

【0017】

本発明を更に詳しく説明する。本発明の現像液の濃縮物は、一旦現像液にしてから蒸発乾固しても良いが、好ましくは複数の素材を混ぜ合わせる際に水を加えず、または少量の水を加える方法で素材を混ぜ合わせることで濃縮状態とする方法が好ましい。また、この現像液の濃縮物は、特開昭51-61837号、特開平2-109042号、特開平2-109043号、特開平3-39735号、特開平5-142786号、特開平6-266062号、特開平7-13341号等に記載された従来よく知られた方法にて顆粒状、錠剤とすることができる。

【0018】

また、現像液の濃縮物は、素材種や素材配合比等の異なる複数のパートに分けても良い。これらの濃縮した現像液の濃縮物は、現像前に水で所定の濃度に希釈した後現像に使用することが好ましい。またこの現像液の濃縮物を現像補充液として用いる場合は、所定の濃度に水で希釈した後、使用中の現像液に投入することが最も好ましいが、所定の濃度より濃い濃度や、所定の濃度に希釈せずそのまま使用中の現像液に投入することも可能である。所定の濃度より濃い濃度や、所定の濃度に希釈せずそのまま現像液の濃縮物を使用中の現像液に投入する際は、同じタイミングまたは別のタイミングで使用中の現像液に直接別途に水を添加しても良い。

## 【0019】

本発明の現像液の濃縮物は、水分の含有量が10質量%以下である必要があるが、好ましくは1質量%以下である。水分含有量が多いと水中で現像液成分が分離し均一性を失ったり、液状になり取り扱いが困難になる等の問題が生じる。

## 【0020】

現像液に含まれる素材は、通常の平版印刷版の現像液に用いられる成分を使用することができるが、水分が10質量%以下となることで反応し水希釈してももとに戻らないものや、多量の水を含有する素材や、常温で液状の素材は、含まない方が好ましい。たとえば、珪酸塩は水分が低くなると石化し水に溶けにくくなるので、珪酸塩の代わりに後述の炭酸塩、燐酸塩、有機酸塩等を含むことが好ましい。特に好ましいのは炭酸塩である。

## 【0021】

以下に本発明の現像液の濃縮物の成分について説明する。特に断りのない場合、説明は現像液の濃縮物と現像補充液の濃縮物の両方を説明している。また、現像液と記載されている場合、所定の量に水で希釈した後の現像液または現像補充液を説明している。

## 【0022】

無機アルカリ剤としては、例えば、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、硼酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、および同リチウムなどが挙げられる。有機アルカリ剤としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどを挙げることができる。

## 【0023】



これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせて用いられる。アルカリ剤の量としては、現像液としたとき、pHが9～13.5の範囲、導電率が2～40 mS/cmの範囲で使用されることが好ましく、更に好ましい範囲としてはpH10.0～12.5、導電率3～30 mS/cmの範囲、更に好ましくは5～20 mS/cmの範囲である。現像液のpHが前記範囲を下回ると、画像形成ができなくなり、上回ると過現像になったり、露光部の現像でのダメージが強くなる。導電率が前記範囲を下回ると、通常、アルミニウム板支持体表面の感光性組成物の溶出が困難となり、印刷で汚れをとまってしまう。また前期範囲を上回ると、塩濃度が高いため、感光層の溶出速度が極端に遅くなり、未露光部に残膜が生じる。

#### 【0024】

また本発明の現像液の濃縮物には、ポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン界面活性剤を含有することが特に好ましく、この界面活性剤添加により、未露光部の感光層の溶解促進、露光部への現像液の浸透性の低減が可能となった。ポリオキシアルキレンエーテル基を含有する界面活性剤としては、下記一般式(1)の構造を有する物が好適に使用される。

#### 【0025】

一般式(1)  $R_1-O-(R_2-O)_nH$

式中、 $R_1$ は置換基を有しても良い炭素数3～15のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数6～15の芳香族炭化水素基、または置換基を有しても良い炭素数4～15の複素芳香族環基（該置換基としては炭素数1～20のアルキル基、Br、Cl、I等のハロゲン原子、炭素数6～15の芳香族炭化水素基、炭素数7～17のアラルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数2～15のアシル基が挙げられる。）を示し、 $R_2$ は置換基を有しても良い炭素数1～100のアルキレン基（該置換基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15の芳香族炭化水素基が挙げられる）を示し、 $n$ は1～100の整数を表す。

#### 【0026】

また一般式(1)の $(R_2-O)_n$ の部分は、上記範囲であれば、2種、または

3種の基であっても良い。具体的にはエチレンオキシ基とプロピレンオキシ基、エチレンオキシ基とイソプロピレンオキシ基、エチレンオキシ基とブチレンオキシ基、エチレンオキシ基とイソブチレンオキシ基等の組み合わせのランダムまたはブロック状に連なったものが挙げられる。本発明において、ポリオキシアルキレンエーテル基を有する界面活性剤は、単独または複合系で使用され、現像液中、1～30質量%、好ましくは2～20質量%添加することが効果的である。添加量が少ないと現像性の低下が、逆に多すぎると現像のダメージが強くなり、印刷版の耐刷性を低下させてしまう。

#### 【0027】

またさらに以下に記す、その他の界面活性剤を加えてもよい。その他の界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンステアレート等のポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等のソルビタンアルキルエステル類、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のモノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン界面活性剤：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ペンチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ヘキシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩類、ドデシルスルホン酸ソーダ等のアルキルスルホン酸塩類、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤：ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のアルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤が使用可能であるが、特に好ましいのはアルキルナフタレンスルホン酸塩類等のアニオン界面活性剤である。これら界面活性剤は単独、もしくは組み合わせて使用する

ことが出来る。また、これら界面活性剤の現像液中における含有量は有効成分換算（固形分換算）で0.1～20質量%が好ましい。

#### 【0028】

本発明の現像液の濃縮物には上記の成分の他に、必要に応じて有機溶剤、キレート剤、還元剤、染料、顔料、硬水軟化剤、防腐剤、消泡剤等の様な成分を併用することができる。

#### 【0029】

本発明に用いられる現像液の濃縮物には、好ましくは種々現像安定化剤が用いられる。それらの好ましい例として、特開平6-282079号公報記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩およびジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。更には、特開昭50-51324号公報記載のアニオン界面活性剤または両性界面活性剤、また特開昭55-95946号公報記載の水溶性カチオン性ポリマー、特開昭56-142528号公報に記載されている水溶性の両性高分子電解質がある。更に、特開昭59-84241号公報のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭60-111246号公報記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック重合型の水溶性界面活性剤、特開昭60-129750号公報のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭61-215554号公報記載の質量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開昭63-175858号公報のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平2-39157号公報の酸またはアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

#### 【0030】

現像液および現像補充液には更に必要により有機溶剤が加えられる。かかる有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10質量%以下のものが適しており、好ましくは5質量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、

2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノールおよび4-メチルシクロヘキサノール、N-フェニルエタノールアミンおよびN-フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。有機溶剤の含有量は現像液の総質量に対して0.1～5質量%であるが、実質的に含まれないことが好ましく、全く含まれないことが特に好ましい。ここで実質的に含まれないとは1質量%以下であることを示す。

### 【0031】

本発明に用いられる現像液の濃縮物には必要に応じて還元剤が加えられる。これは印刷版の汚れを防止するものであり、特に感光性ジアゾニウム塩化合物を含むネガ型平版印刷版を現像する際に有効である。好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノール、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなどのフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05～5質量%の範囲で含有される。

### 【0032】

本発明に用いられる現像液の濃縮物には必要に応じて更に有機カルボン酸を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数6～20の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カプロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数8～12のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれし

た炭素鎖のものでもよい。芳香族カルボン酸としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、*o*-クロロ安息香酸、*p*-クロロ安息香酸、*o*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*o*-アミノ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるためにナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。本発明で用いる有機カルボン酸の現像液への含有量は格別な制限はないが、0.1質量%より低いと効果が十分でなく、また10質量%以上ではそれ以上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げることがある。従って、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1～10質量%であり、よりこのましくは0.5～4質量%である。

### 【0033】

本発明に用いられる現像液の濃縮物には現像性能を高めるために前記の他に以下のような添加剤を加えることができる。例えば特開昭58-75152号公報記載のNaCl、KCl、KBr等の中性塩、特開昭59-121336号公報記載の $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 等の錯体、特開昭56-142258号公報記載のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸ナトリウムの共重合体等の両性高分子電解質、特開昭59-75255号公報記載のSi、Ti等を含む有機金属界面活性剤、特開昭59-84241号公報記載の有機硼素化合物等が挙げられる。本発明に用いられる現像液および補充液には更に必要に応じて、防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤および硬水軟化剤などを含有させることもできる。消泡剤としては例えば、特開平2-244143号公報記載の鉱物油、植物油、アルコール、界面活性剤、シリコン等が挙げられる。硬水軟化剤としては例えば、ポリリン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、エ

チレンジアミンジコハク酸、メチルイミノジ酢酸、 $\beta$ -アラニンジ酢酸、トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1, 2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸および1, 3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、トリエチレンテトラミンヘキサ（メチレンホスホン酸）、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ（メチレンホスホン酸）および1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩を挙げることができる。このような硬水軟化剤はそのキレート化力と使用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、現像液に0.01~5質量%、より好ましくは0.01~0.5質量%の範囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。

#### 【0034】

本発明に用いる自動現像機は、好ましくは現像浴に自動的に現像補充液を必要量補充する機構が付与されており、好ましくは一定量を超える現像液は、排出する機構が付与されており、好ましくは現像浴に自動的に水を必要量補充する機構が付与されており、好ましくは、通版を検知する機構が付与されており、好ましくは通版の検知をもとに、版の処理面積を推定する機構が付与されており、好ましくは通版の検知および／または処理面積の推定をもとに補充しようとする補充液および／または水の補充量および／または補充タイミングを制御する機構が付与されており、好ましくは現像液の温度を制御する機構が付与されており、好ましくは現像液のpHおよび／または電導度を検知する機構が付与されており、好ましくは現像液のpHおよび／または電導度をもとに補充しようとする補充液および／または水の補充量および／または補充タイミングを制御する機構が付与されている。また本発明の現像液の濃縮物を一旦水で希釈・攪拌する機能を有することが好ましい。現像工程後に水洗工程がある場合、使用後の水洗水を現像濃縮

物の濃縮液の希釈水として用いることができる。

#### 【0035】

本発明に用いる自動現像機は、現像工程の前に前処理液に版を浸漬させる前処理部を有してもよい。この前処理部は、好ましくは版面に前処理液をスプレーする機構が付与されており、好ましくは前処理液の温度を25℃～55℃の任意の温度に制御する機構が付与されており、好ましくは版面をローラー状のブラシにより擦る機構が付与されている。またこの前処理液としては、水などが用いられる。

#### 【0036】

かかる組成の現像液で現像処理された版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を主成分とするフィニッシャーや保護ガム液で後処理を施される。本発明の平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせる用いることができ、例えば、現像後→水洗→界面活性剤を含有するリンス液処理や現像→水洗→フィニッシャー液による処理がリンス液やフィニッシャー液の疲労が少なく好ましい。更にリンス液やフィニッシャー液を用いた向流多段処理も好ましい態様である。これらの後処理は、一般に現像部と後処理部とからなる自動現像機を用いて行われる。後処理液は、スプレーノズルから吹き付ける方法、処理液が満たされた処理槽中を浸漬搬送する方法が用いられる。また、現像後一定量の少量の水洗水を版面に供給して水洗し、その廃液を現像液原液の希釈水として再利用する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じてそれぞれの補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の後処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。このような処理によって得られた平版印刷版は、オフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

#### 【0037】

ガム液は現像液のアルカリ成分除去のため酸や緩衝剤を添加することが好ましく、その他に親水性高分子化合物、キレート剤、潤滑剤、防腐剤及び可溶化剤等を添加することができる。ガム液に親水性高分子化合物を含む場合は現像後の版の傷や汚れを防ぐ保護剤としての機能も付加される。

## 【0038】

本発明に用いられるガム液中に界面活性剤を添加することにより塗布層の面状等が良化する。使用できる界面活性剤としてはアニオン界面活性剤及び／又はノニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、アニオン型界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、ポリオキシエチレンアリールエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンナフチルエーテルスルホン酸塩、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硝酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硝酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、スチレンー無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、オレフィンー無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これらの中でもジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類及びアルキルナフタレンスルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

## 【0039】

又、ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸



エステル、ショ糖脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N，N-ビス-2-ヒドロキシアシルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノキシド等が挙げられる。その中でもポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマー類等が好ましく用いられる。又、弗素系、シリコン系のアニオン、ノニオン界面活性剤も同様に使用することができる。これら界面活性剤は2種以上併用することもできる。例えば互いに異なる2種以上を併用することもできる。例えば互いに異なる2種以上のアニオン界面活性剤の併用やアニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤の併用が好ましい。上記界面活性剤の使用量は特に限定する必要はないが、好ましくは後処理液の0.01～20質量%である。本発明に用いられるガム液には、上記成分の他必要により湿潤剤として多価アルコール、アルコール及び脂肪族炭化水素を用いることができる。

#### 【0040】

多価アルコールの内、好ましい具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等が挙げられ、アルコールとしては、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール等のアルキルアルコール、ペンジルアルコール、フェノキシエタノール及びフェニルアミノエチルアルコール等の芳香環を有するアルコールが挙げられる。

#### 【0041】

これらの湿潤剤の含有量は、組成物中に0.1～50質量%、より好ましくは0.5～3.0質量%が適当である。これらの湿潤剤は単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。

#### 【0042】

皮膜形成性を向上させる目的で種々の親水性高分子を含有することができる。このような親水性高分子としては従来よりガム液に使用し得るとされるものであれば好適に使用できる。例えば、アラビアガム、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）及びその変性体、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びその共重合体、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル／無水マレイン酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

#### 【0043】

本発明に用いられるガム液は、一般的には酸性領域  $\text{pH}$  3～6 の範囲で使用する方が有利である。 $\text{pH}$  を 3～6 にするためには一般的には後処理液中に鉍酸、有機酸又は無機塩等を添加して調節する。その添加量は 0.01～2 質量% が好ましい。例えば鉍酸としては硝酸、硫酸、リン酸及びメタリン酸等が挙げられる。

#### 【0044】

又有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、p-トルエンスルホン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、フィチン酸及び有機ホスホン酸等が挙げられる。更に無機塩としては、硝酸マグネシウム、第1リン酸ナトリウム、第2リン酸ナトリウム、硫酸ニッケル、ヘキサメタン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等が挙げられる。鉍酸、有機酸又は無機塩等の少なくとも1種もしくは2種以上を併用してもよい。

#### 【0045】

本発明に用いられるガム液には、防腐剤、消泡剤等を添加することができる。例えば防腐剤としてはフェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体等が挙げられる。好ましい添加量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量

であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、使用時の版面保護剤に対して 0.01～4 質量%の範囲が好ましく、又種々のカビ、殺菌に対して効力のある様に 2 種以上の防腐剤を併用することが好ましい。又、消泡剤としてはシリコン消泡剤が好ましい。その中で乳化分散型及び可溶化等が何れも使用できる。好ましくは使用時のガム液に対して 0.01～1.0 質量%の範囲が最適である。

#### 【0046】

更にキレート化合物を添加してもよい。好ましいキレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのナトリウム塩；エチレンジアミンジコハク酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジオスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩等の様な有機ホスホン酸類或いはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることが出来る。上記キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代わりに有機アミンの塩も有効である。これらキレート剤はガム液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものが選ばれる。添加量としては使用時のガム液に対して 0.001～1.0 質量%が適当である。

#### 【0047】

上記成分の他、必要により感脂化剤も添加することができる。例えばテレピン油、キシレン、トルエン、ローヘプタン、ソルベントナフサ、ケロシン、ミネラルスピリット、沸点が約 120℃～約 250℃の石油留分等の炭化水素類、例えばジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ジノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸ジエステル剤、例えばジオクチルアジペート、ブチルグリコールアジペート、ジオクチルア

ゼレート、ジブチルセバケート、ジ（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルセバケート等の脂肪族二塩基酸エステル類、例えばエポキシ化大豆油等のエポキシ化トリグリセリド類、例えばトリクレジルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリスクロールエチルフォスフェート等のリン酸エステル類、例えば安息香酸ベンジル等の安息香酸エステル類等の凝固点が15℃以下で、1気圧下での沸点が300℃以上の可塑剤が含まれる。

#### 【0048】

更にカプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ヘラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、イソ吉草酸等の飽和脂肪酸とアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、ニルカ酸、ブテシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、イワシ酸、タリリン酸、リカン酸等の不飽和脂肪酸も挙げられる。より好ましくは50℃において液体である脂肪酸であり、更に好ましくは炭素数が5～25であり、最も好ましくは炭素数が8～21である。これらの感脂化剤は1種もしくは2種以上併用することもできる。使用量として好ましい範囲はガムの0.01～10質量%、より好ましい範囲は0.05～5質量%である。

#### 【0049】

上記の様な感脂化剤は、ガムを乳化分散型としておき、その油相として含有させてもよく、又可溶化剤の助けを借りて可溶化してもよい。

#### 【0050】

本発明において、ガム液の固型分濃度は5～30 g/lが好ましい。ガム膜厚量は自現機のスライズ手段の条件で制御できる。本発明において、ガム塗布量は1～10 g/m<sup>2</sup>が好ましい。ガム塗布量は10 g/m<sup>2</sup>を越えると、短時間で乾燥するためには、版面を非常に高温にする必要があり、コスト上、安全上不利であり、また本発明の効果が十分に得られない。1 g/m<sup>2</sup>を下回ると、均一塗布

が難しくなり、安定した処理性が得られない。

【0051】

本発明において、ガム液の塗布終了から乾燥開始までの時間は3秒以下であることが好ましい。更に好ましくは2秒以下であり、この時間が短いほどインキ着肉性が向上する。

【0052】

本発明において、乾燥時間は1～5秒が好ましい。乾燥時間が5秒以上の時は本発明の効果が得られない。乾燥時間が1秒以下の場合には、平版印刷版を十分に乾燥するために、版面を非常に高温にする必要があり、安全上、コスト上好ましくない。

【0053】

本発明において、乾燥方式としては、温風ヒーター、遠赤外線ヒーターなど公知の乾燥方式を用いることができる。

【0054】

乾燥工程では、ガム液中の溶媒が乾燥される必要がある。そのために十分な、乾燥温度とヒーター容量を確保する必要がある。乾燥に必要な温度は、ガム液の成分によって異なるが、溶媒が水であるガム液の場合は、通常乾燥温度は55℃以上であることが好ましい。ヒーター容量は乾燥温度よりも重要で有る場合が多く、その容量は温風乾燥方式の場合は2.6kW以上が好ましい。容量は大きい程よいが、コストとのバランスで2.6～7kWが好ましい。

【0055】

本発明において、現像前の洗浄工程で用いる洗浄液は通常水であるが、必要に応じて以下の添加剤を加えることができる。

【0056】

キレート剤としては、金属イオンと配位結合してキレート化合物を形成する化合物を用いる。エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、エチレンジアミンジコハク酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチル

エチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ニトリオトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ホスホノアルカントリカルボン酸、エチレンジアミンジコハク酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩等が挙げられる。これらのキレート剤はカリウム塩及びナトリウム塩の代わりに有機アミン塩を有するものも有効である。キレート剤の添加量は0～3.0質量%の範囲が適当である。

#### 【0057】

界面活性剤としては、アニオン、ノニオン、カチオン及び両性の何れの界面活性剤も用いることができるが、アニオン又はノニオン界面活性剤が好ましい。好ましい界面活性剤の種類はオーバーコート層や感光層の組成によって異なり、一般にオーバーコート層素材の溶解促進剤となり、感光層成分の溶解性が小さいものが好ましい。

#### 【0058】

アニオン界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アビチエン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。

## 【0059】

ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、イエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N，N－ビス－ヒドロキシアアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノオキシド等が挙げられる。

界面活性剤の好ましい添加量は0～10質量%である。また、界面活性剤に消泡剤を併用することもできる。

## 【0060】

防腐剤としては、フェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4－イソチアゾリン－3－オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン－3－オン、ベンゾトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピロジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体等が挙げられる。

## 【0061】

本発明の洗浄方法において、現像前洗浄に用いる洗浄液は温度を調節して用いることが好ましく、該温度は10～60℃の範囲が好ましい。洗浄の方法は、スプレー、ディップ、塗布等公知の処理液供給技術を用いることができ、適宜ブラシや絞りロール、ディップ処理における液中シャワーなどの処理促進手段を用いることができる。

## 【0062】

本発明において、現像前洗浄工程終了後直ちに現像処理を行ってもよく、また

、現像前洗浄工程の後に乾燥させてから現像処理を行ってもよい。現像工程の後は、水洗、リンス、ガム引き等公知の後処理を行うことができる。一度以上使用した現像前水洗水は、現像後の水洗水やリンス液、ガム液に再使用することができる。

#### 【0063】

次に、本発明に用いる平版印刷版について説明する。本発明に用いる平版印刷版の感光層を構成する光重合型感光性組成物は、エチレン性不飽和結合含有単量体、光重合開始剤（以下単に、光開始剤ともいう）、高分子結合剤を必須成分とし、必要に応じ、着色剤、可塑剤、熱重合禁止剤等の種々の化合物を併用することができる。

#### 【0064】

エチレン性不飽和結合含有単量体とは、光重合型感光性組成物が活性光線の照射を受けた時、光重合開始剤の作用により付加重合し、架橋、硬化するようなエチレン性不飽和結合を有する化合物である。付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはこれらの混合物ならびにこれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。

#### 【0065】

エチレン性不飽和結合含有単量体としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）のアミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類との付加反応物も好適に使用される。また、イソシアネート基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する単官能もしくは多官能のアミン類との置換反応物も好適である。また上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホ



スホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

#### 【0066】

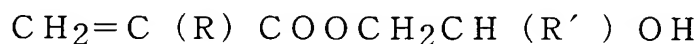
特に好ましい少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物は、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物である。

#### 【0067】

そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(2)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

#### 【0068】

一般式(2)



式中、RおよびR'はHあるいはCH<sub>3</sub>を示す。

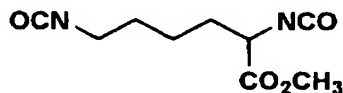
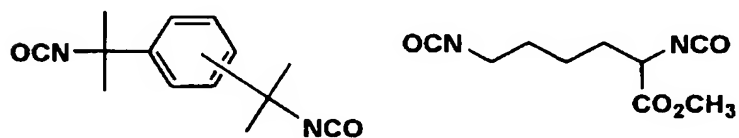
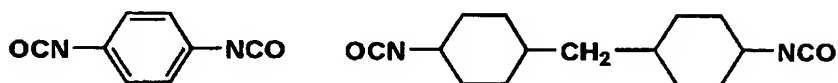
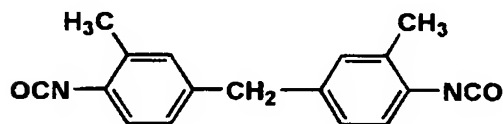
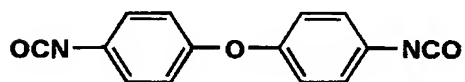
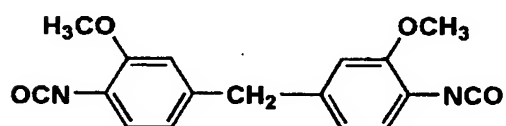
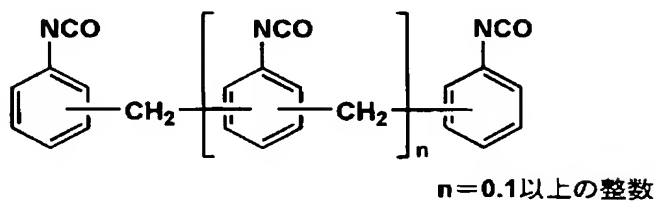
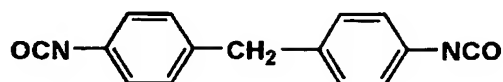
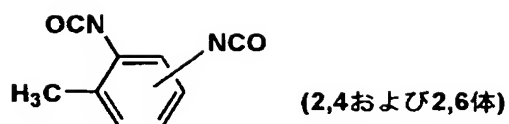
#### 【0069】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタン(メタ)アクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類を挙げることで、特に好ましい具体例としては次のような化合物を挙げることできる。(1)群のポリイソシアネート化合物と(2)群のアルコール化合物との反応生成物である。

#### 【0070】

## 【化1】

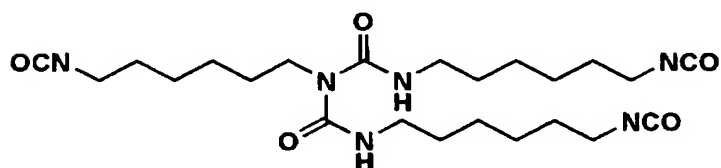
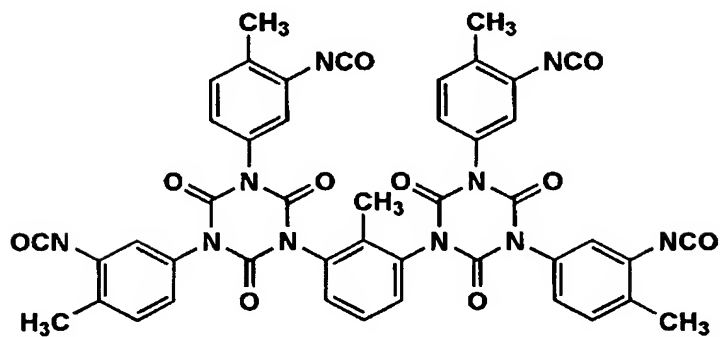
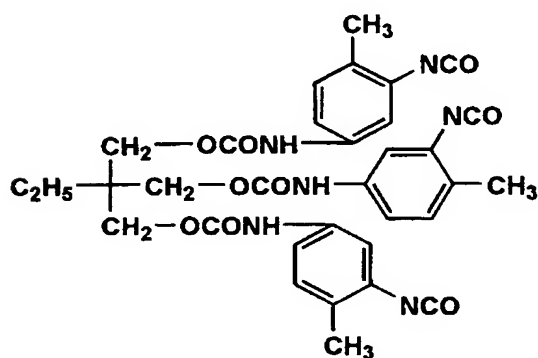
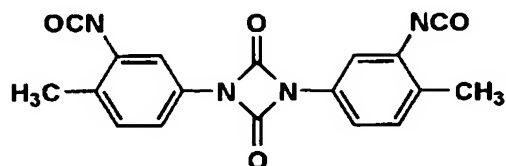
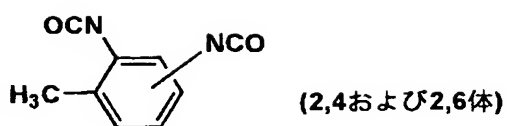
## (1)群



【0071】

## 【化2】

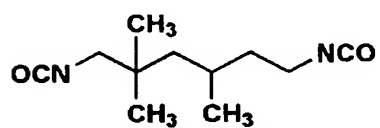
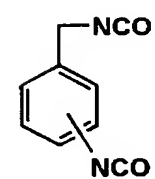
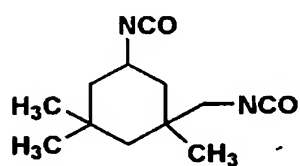
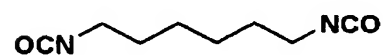
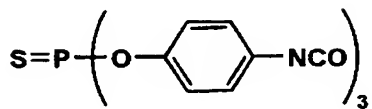
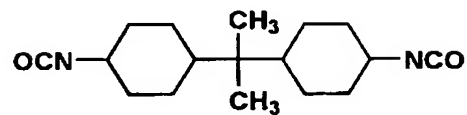
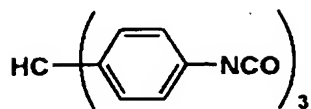
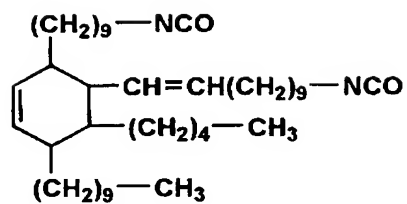
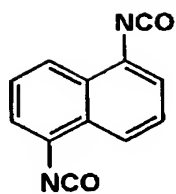
## (1)群



【0072】

## 【化 3】

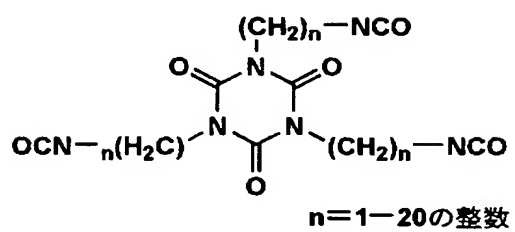
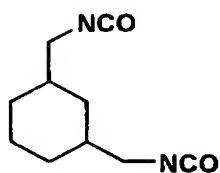
## (1)群



【0073】

【化 4】

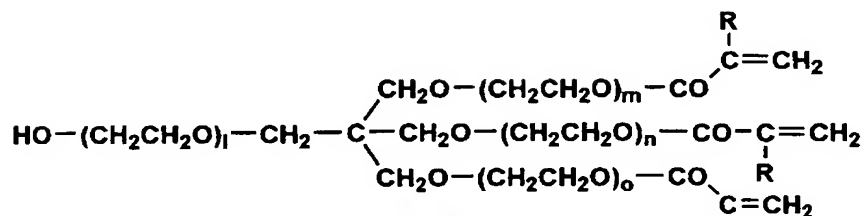
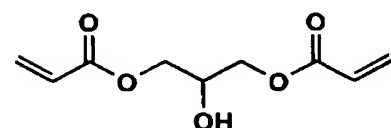
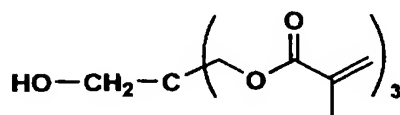
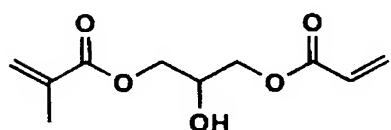
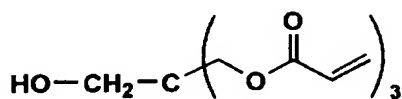
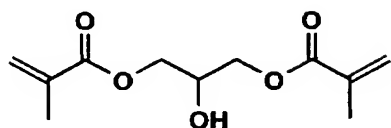
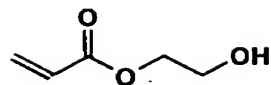
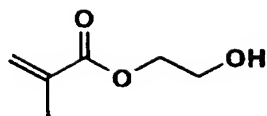
(1)群



【0074】

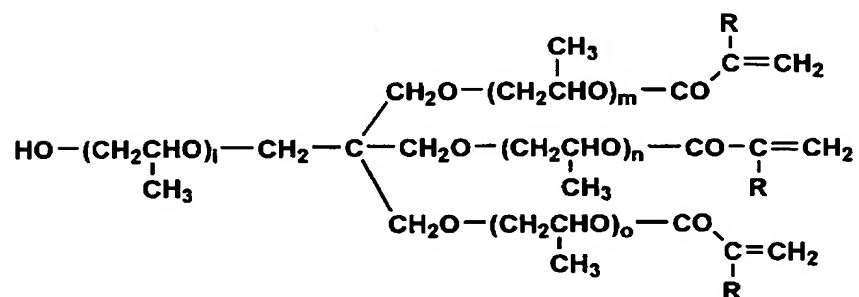
【化5】

(2)群



R=水素または、メチル基

l、m、n、o=1-20の整数



R=水素または、メチル基

l、m、n、o=1-20の整数

【0075】

更に具体的には、次の化合物がそれらに相当する。東亜合成(株)社製ウレタンアクリレートM-1100、M-1200、M-1210、M-1300、ダ

イセル・ユーシービー（株）社製ウレタンアクリレートEB210、EB4827、EB6700、EB220、MORTON THIOKOL Inc 製UVI THANE-782、UVI THANE-783、UVI THANE-788、UVI THANE-893、根上工業（株）社製アートレジンUN-9000EP、アートレジンUN-9200A、アートレジンUN-900H、アートレジンUN-1255、アートレジンUN-5000、アートレジンUN-2111A、アートレジンUN-2500、アートレジンUN-3320HA、アートレジンUN-3320HB、アートレジンUN-3320HC、アートレジンUN-3320HS、アートレジンUN-6060P、アートレジンUN-6060PTM、アートレジンSH-380G、アートレジンSH-500、アートレジンSH-9832、新中村化学（株）社製NKオリゴU-4H、NKオリゴU-4HA、NKオリゴU-4P、NKオリゴU-4PA、NKオリゴU-4TX、NXオリゴU-4TXA、NEオリゴU-6LHA、NKオリゴU-6LPA-N、NKオリゴU-6LTXA、NKオリゴUA-6ELP、NKオリゴUA-6ELH、NKオリゴUA-6ELTX、NKオリゴUA-6PLP、NKオリゴU-6ELP、NKオリゴU-6ELH、NKオリゴU-8MDA、NKオリゴU-8MD、NKオリゴU-12LMA、NKオリゴU-12LM、NKオリゴU-6HA、NKオリゴU-108A、NKオリゴU-1084A、NKオリゴU-200AX、NKオリゴU-122A、NKオリゴU-340A、NKオリゴU-324A、NKオリゴUA-100、共栄社化学（株）社製AH-600、AT-600、UA-306H、AI-600、UA-101T、UA-101I、UA-101H、UA-306T、UA-306I、UF-8001、UF-8003等を挙げることができる。

#### 【0076】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

## 【0077】

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げることができる。

## 【0078】

本発明に使用されるエチレン性不飽和結合含有単量体としては西ドイツ特許A 2, 064, 079号、同2, 361, 041号および同2, 822, 190号等に記載されているモノイソシアネートまたはジイソシアネートと多価アルコールの部分エステル反応生成物も有利に使用される。また分子構造の中に、複素環の構成員となってもよいチオ基、ウレイド基、アミノ基、ウレタン基、具体的にはトリエタノールアミノ基、トリフェニルアミノ基、チオウレア基、イミダゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、N-フェニルグリシンおよびアスコルビン酸基等の光酸化性基を含有する不飽和化合物も好適に使用される。この種な化合物の例としては、欧州特許A-287, 818号、同353, 389号、および同384, 735号各明細書に記載されている。そこに記載されている化合物の中で好ましいものは、第3アミノ基、ウレイド基、ウレタン基を含むものである。これらの不飽和化合物は単独または複合して使用することが可能であり、また後述の多価アルコールと不飽和カルボン酸とのエステルのモノマー等、公知の不飽和化合物を混用してもかまわない。

## 【0079】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタ



エリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

#### 【0080】

メタクリル酸エステルとして、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタアクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

#### 【0081】

イタコン酸エステルとして、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

#### 【0082】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。さらに日本接着協会誌Vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらエチレン性不飽和結合含有単量体の使用量は、感光層全成分の5～80質量%、好ましくは30～70質量%の範囲で使用される。

### 【0083】

また本発明の平版印刷版の感光層に含有させる光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光開始剤、あるいは2種以上の光開始剤の併用系（光開始系）を適宜選択して用いることができる。以下に具体例を列挙するがこれらに制限されるものではない。400nm以上の可視光線、Arレーザー、半導体レーザーの第2高調波、SHG-YAGレーザーを光源とする場合にも、種々の光開始系が提案されており、例えば、米国特許第2,850,445号に記載のある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、あるいは、染料と開始剤との組み合わせによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系（特公昭44-20189号）、ヘキサアリアルビイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系（特公昭45-37377号）、ヘキサアリアルビイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系（特公昭47-2528号、特開昭54-155292号）、環状シス- $\alpha$ -ジカルボニル化合物と染料の系（特開昭48-84183号）、環状トリアジンとメロシアニン色素の系（特開昭54-151024号）、3-ケトクマリンと活性剤の系（特開昭52-112681号、特開昭58-15503号）、ビイミダゾール、スチレン誘導体、チオール系の系（特開昭59-140203号）、有機過酸化化物と色素の系（特開昭59-1504号、特開昭59-140203号、特開昭59-189340号、特開昭62-174203号、特公昭

62-1641号、米国特許第4,766,055号)、染料と活性ハロゲン化合物の系(特開昭63-258903号、特開平2-63054号など)染料とボレート化合物の系(特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開昭64-13140号、特開昭64-13141号、特開昭64-13142号、特開昭64-13143号、特開昭64-13144号、特開昭64-17048号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、特開平1-138204号など)ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系(特開平2-179643号、特開平2-244050号)、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系(特開昭63-221110号)、チタノセンとキサントニン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有単量体を組み合わせた系(特開平4-221958号、特開平4-219756号)、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系(特開平6-295061号)、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系(特開平8-334897号)等をあげることができる。

#### 【0084】

また、最近400~410nmの波長のレーザー(バイオレットレーザー)が開発され、それに感応する450nm以下の波長に高感度を示す光開始系が開発されており、これらの光開始系も使用される。例えば、カチオン色素/ボレート系(特開平11-84647号)、メロシアニン色素/チタノセン系(特開2000-147763号)、カルバゾール型色素/チタノセン系(特開2001-42524号)等を挙げることができる。本発明においては特にチタノセン化合物を用いた系が、感度の点で優れており好ましい。

#### 【0085】

チタノセン化合物としては、種々のものを用いることができるが、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報に記載されている各種チタノセン化合物から適宜選んで用いることができる。さらに具体的には、ジシクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-

i-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-T i-ビス-2, 6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)-フェニ-1-イル等を挙げることができる。更に上記光開始剤に必要な応じ、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール等のチオール化合物、N-フェニルグリシン、N, N-ジアルキルアミノ芳香族アルキルエステル等のアミン化合物等の水素供与性化合物を加えることにより更に光開始能力が高められることが知られている。これらの光重合開始剤(系)の使用量はエチレン性不飽和結合含有単量体100質量部に対し、0.05~100質量部、好ましくは0.1~70質量部、更に好ましくは0.2~50質量部の範囲で用いられる。

#### 【0086】

本発明の平版印刷版の感光層に用いられる高分子結合剤としては、該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、アルカリ現像液に溶解する必要があるため、アルカリ水に可溶性または膨潤性である有機高分子重合体を使用される。この様な有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。

#### 【0087】

また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この外に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である

。特にこれらの中で〔ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体及び〔アリル（メタ）アクリレート（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が好適である。この他に水溶性有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ポリアミドや2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。また特公平7-120040号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特開平11-352691号に記載のポリウレタン樹脂も本発明の用途には有用である。

#### 【0088】

これら高分子重合体は側鎖にラジカル反応性基を導入することにより硬化皮膜の強度を向上させることができる。付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が、又光照射によりラジカルになり得る官能基としてはメルカプト基、チオール基、ハロゲン原子、トリアジン構造、オニウム塩構造等が、又極性基としてカルボキシル基、イミド基等が挙げられる。上記付加重合反応し得る官能基としては、アクリル基、メタクリル基、アリル基、スチリル基などエチレン性不飽和結合基が特に好ましいが、又アミノ基、ヒドロキシ基、ホスホン酸基、燐酸基、カルバモイル基、イソシアネート基、ウレイド基、ウレイレン基、スルホン酸基、アンモニオ基から選ばれる官能基も有用である。

#### 【0089】

組成物の現像性を維持するためには、本発明の高分子結合剤は適当な分子量、酸価を有することが好ましく、質量平均分子量で5000～30万、酸価20～200の高分子重合体が有効に使用される。これらの有機高分子重合体は全組成中に任意な量を混和させることができる。しかし90質量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは10～90%、より好ましくは30～80%である。また光重合可能なエチレン性不飽和結合含

有単量体と有機高分子重合体は、質量比で  $1/9 \sim 9/1$  の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は  $2/8 \sim 8/2$  であり、更に好ましくは  $3/7 \sim 7/3$  である。

#### 【0090】

また、本発明においては以上の基本成分の他に感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和結合含有単量体の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としてはハロイドキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等があげられる。熱重合禁止剤の添加量は、感光層の固形分に対して約0.01%～約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、感光層の固形分に対して約0.5%～約10%が好ましい。

#### 【0091】

更に感光層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料(C. I. Pigment Blue 15:3、15:4、15:6など)、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。染料および顔料の添加量は全組成物の約0.5%～約20%が好ましい。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全組成物の10%以下が好ましい。

#### 【0092】

本発明の平版印刷版の感光層組成物を後述の支持体上に塗布する際には種々の

有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート-3-メトキシプロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は1~50質量%が適当である。

#### 【0093】

本発明の平版印刷版の感光層における光重合性組成物には、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することができる。感光層の被覆量は乾燥後の質量で約0.1 g/m<sup>2</sup>~約10 g/m<sup>2</sup>の範囲が適当である。より好ましくは0.3~5 g/m<sup>2</sup>である。更に好ましくは0.5~3 g/m<sup>2</sup>である。

#### 【0094】

また、通常、前記感光層の上には、酸素の重合禁止作用を防止するために酸素遮断性の保護層（オーバーコート層）が設けられる。酸素遮断性保護層に含まれる水溶性ビニル重合体としては、ポリビニルアルコール、およびその部分エステル、エーテル、およびアセタール、またはそれらに必要な水溶性を有せしめるような実質的量の未置換ビニルアルコール単位を含有する共重合体（ポリビニルアセタール）があげられる。ポリビニルアルコールとしては、鹸化度が71~10

0 モル%であり、重合度が300～2400の範囲のものがあげられる。具体的には株式会社クラレ製PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等があげられる。上記の共重合体としては、鹸化度が88～100モル%の範囲であるポリビニルアセテートクロロアセテートまたはプロピオネート、ポリビニルホルマールおよびポリビニルアセタールおよびそれらの共重合体があげられる。その他有用な重合体としてはポリビニルピロリドン、ゼラチンおよびアラビアゴムがあげられ、これらは単独または、併用して用いても良い。

#### 【0095】

本発明の平版印刷版において酸素遮断性保護層を塗布する際用いる溶媒としては、純水が好ましいが、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類を純水と混合しても良い。そして塗布溶液中の固形分の濃度は1～20質量%が適当である。本発明の上記酸素遮断性保護層にはさらに塗布性を向上させるための界面活性剤、皮膜の物性を改良するための水溶性の可塑剤等の公知の添加剤を加えても良い。水溶性の可塑剤としてはたとえばプロピオンアミド、シクロヘキサジオール、グリセリン、ソルビトール等がある。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーなどを添加しても良い。その被服量は乾燥後の質量で約0.1 g/m<sup>2</sup>～約15 g/m<sup>2</sup>の範囲が適当である。より好ましくは1.0 g/m<sup>2</sup>～約5.0 g/m<sup>2</sup>である。

#### 【0096】

次に、本発明の平版印刷版の支持体について説明する。本発明にて用いられるアルミニウム支持体は、寸度的に安定なアルミニウムまたはその合金(例えば珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルとの合金)、またはアルミニウム、アルミニウム合金がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムまたは紙を意味し、通常その厚さは0.05 mm～1 mm



m程度である。また特開昭48-18327号に記載の複合シートも使用することができる。

#### 【0097】

本発明のアルミ支持体は適宜、後述の基板表面処理が施される。

##### (砂目立て処理)

砂目立て処理方法は、特開昭56-28893号に開示されているような機械的砂目立て、化学的エッチング、電解グレインなどがある。さらに塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法のような機械的砂目立て法を用いることができ、上記砂目立て方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。その中でも本発明に有用に使用される表面粗さを作る方法は、塩酸または硝酸電解液中で化学的に砂目たてする電気化学的方法であり、適する電流密度は $100\text{ C/dm}^2 \sim 400\text{ C/dm}^2$ の範囲である。さらに具体的には、0.1～50%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、時間1秒～30分、電流密度 $100\text{ C/dm}^2 \sim 400\text{ C/dm}^2$ の条件で電解を行うことが好ましい。

#### 【0098】

このように砂目立て処理したアルミニウム支持体は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされる。酸をエッチング剤として用いる場合は、微細構造を破壊するのに時間がかかり、工業的に本発明を適用するに際しては不利であるが、アルカリをエッチング剤として用いることにより改善できる。本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を用い、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1～50%、 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、Alの溶解量が $5 \sim 20\text{ g/m}^3$ となるような条件が好ましい。エッチングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特

開昭 53-12739 号公報に記載されているような 50～90℃の温度の 15～65 質量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭 48-28123 号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。なお、本発明で有効に用いられる Al 支持体の表面粗さ (Ra) は 0.3～0.7  $\mu\text{m}$  である。

#### 【0099】

##### (陽極酸化処理)

以上のようにして処理されたアルミニウム支持体は、さらに陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理はこの分野で従来より行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはこれらの二種以上を組み合わせる水溶液または非水溶液中でアルミニウムに直流または交流を流すとアルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が 1～80%、液温 5～70℃、電流密度 0.5～60 アンペア/ $\text{dm}^2$ 、電圧 1～100 V、電解時間 10～100 秒の範囲が適当である。

#### 【0100】

これらの陽極酸化処理のうちでも特に英国特許第 1,412,768 号明細書に記載されている、硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許第 3,511,661 号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。本発明においては、陽極酸化皮膜は 1～10  $\text{g}/\text{m}^2$  であることが好ましく、1  $\text{g}/\text{m}^2$  以下であると版に傷が入りやすく、10  $\text{g}/\text{m}^2$  以上は製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利である。好ましくは、1.5～7  $\text{g}/\text{m}^2$  である。更に好ましくは、2～5  $\text{g}/\text{m}^2$  である。

#### 【0101】

更に、本発明においては、砂目立て処理及び陽極酸化後、アルミニウム支持体に封孔処理を施してもかまわない。かかる封孔処理は、熱水又は無機塩または有機塩を含む熱水溶液への基板の浸漬ならびに水蒸気浴などによって行われる。また本発明のアルミニウム支持体にはアルカリ金属珪酸塩によるシリケート処理又はシリケート処理以外の処理、たとえば弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等

の水溶液への浸漬処理などの表面処理がなされてもかまわない。

#### 【0102】

上記の如く表面処理を施されたアルミニウム支持体上に、前記の光重合性組成物からなる感光層を形成することで、本発明の平版印刷版を作製するが、感光層を塗設する前に必要に応じて有機または無機の下塗り層が設けられてもかまわない。

#### 【0103】

本発明の平版印刷版における前記感光層を、例えば、カーボンアーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、ヘリウムカドミニウムレーザー、アルゴンイオンレーザー、FD・YAGレーザー、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー（350nm～600nm）等の従来公知の活性光線で画像露光した後、現像処理することにより、アルミニウム板支持体表面に画像を形成することができる。画像露光後、現像までの間に、光重合型感光層の硬化率を高める目的で50℃～150℃の温度で1秒、5分の時間の加熱プロセスを設けることを行っても良い。

#### 【0104】

また、本発明の平版印刷版の感光層の上には、前述したように、通常、酸素遮断性を有するオーバーコート層が設けてあり、本発明の現像液を用いて、オーバーコート層の除去と感光層未露光部の除去を同時に行う方法、または、水、温水でオーバーコート層を先に除外し、その後未露光部の感光層を現像で除去する方法が知られている。これらの水または温水には特開平10-10754号に記載の防腐剤等、特開平8-278636号記載の有機溶剤等を含むことができる。

#### 【0105】

本発明における平版印刷版の前記現像液による現像は、常法に従って、0～60℃、好ましくは15～40℃程度の温度で、例えば、露光処理した平版印刷版を現像液に浸漬してブラシで擦る等により行う。さらに自動現像機を用いて現像処理を行う場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させても良い。このようにして現像処理された

平版印刷版は特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。上記の様な処理により得られた印刷版は特開2000-89478号に記載の方法による後露光処理やバーニングなどの加熱処理により、耐刷性を向上させることができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

#### 【0106】

##### 【実施例】

以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、勿論本発明の範囲はこれらによって限定されるものではない。

#### 【0107】

##### 実施例1

厚さ0.30mmの材質1Sのアルミニウム板を8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、20% $\text{HNO}_3$ で中和洗浄、水洗した。これを $VA=12.7\text{V}$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で300クーロン/ $\text{dm}^2$ の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ $0.45\mu\text{m}$  (Ra表示)であった。ひきつづいて30%の $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、33℃、20% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で、砂目立てした面に陰極を配置して、電流密度 $5\text{A}/\text{dm}^2$ において50秒間陽極酸化したところ厚さが $2.7\text{g}/\text{m}^2$ であった。このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成の光重合性組成物1を乾燥塗布質量が $1.5\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させ、感光層を形成した。

#### 【0108】

##### (光重合性組成物1)

エチレン性不飽和結合含有化合物 (A1)

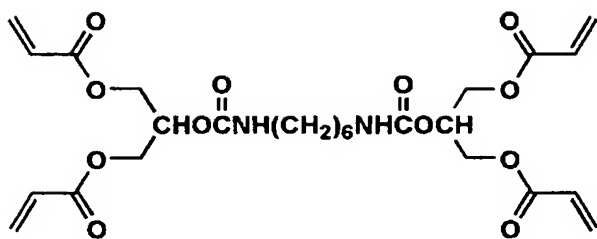
1.5質量部

線状有機高分子重合体 (B 1)	2. 0 質量部
増感剤 (C 1)	0. 1 5 質量部
光開始剤 (D 1)	0. 2 質量部
ε-フタロシアニン (F 1) 分散物	0. 0 2 質量部
フッ素系ノニオン界面活性剤メガファック F 1 7 7 (大日本インキ化学工業 (株) 製)	0. 0 3 質量部
メチルエチルケトン	9. 0 質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	7. 5 質量部
トルエン	1 1. 0 質量部

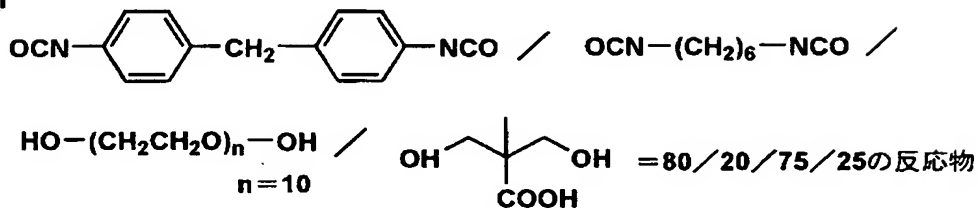
【0 1 0 9】

【化6】

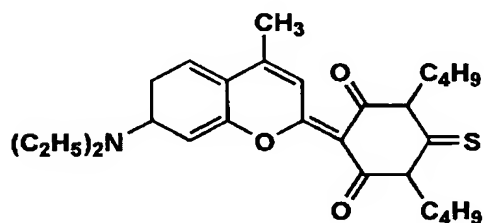
A1



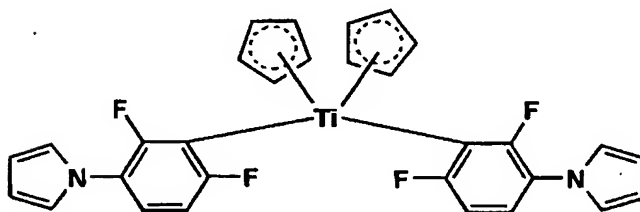
B1



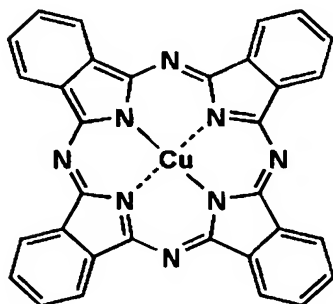
C1



D1



F1



【0110】

上記のように形成された感光層上にポリビニルアルコール（ケン化度98モル

%、重合度500)の3質量%の水溶液を乾燥塗布質量が $2.5\text{ g/m}^2$ となるように塗布し、 $120^\circ\text{C}$ で3分間乾燥させ、平版印刷版を得た。

#### 【0111】

このようにして作製した光重合型平版印刷版材料について、FD-YAGレーザー光源を搭載したCTP露光装置(Tiger cat:ECRM社製)を用いて $2540\text{ dpi}$ (dpiとは1インチ、即ち $2.54\text{ cm}$ 当たりのドット数を表す)の解像度で画像露光を行った。次いで、現像前に酸素遮断層を除去する前水洗部、下記組成の現像液を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、下記組成の画線部保護のためのガム液部を備えたCTP自動現像機(PHW23-V:Technigraph社製)に下記現像液、ガム液を用いて、現像処理を行い平版印刷版を得た。現像液浸漬時間は30秒、現像温度は $28^\circ\text{C}$ であった。

#### 【0112】

現像液は下記組成の現像液の濃縮物を水で1Lになるように希釈溶解したものを使用した。

#### 【0113】

現像補充液については、下記組成の現像補充液の濃縮物を水で1Lになるように希釈溶解したものを $50\text{ ml/m}^2$ の割合で補充しながら、この平版印刷版を $300\text{ m}^2$ 処理した後のランニング液にて評価を行った。

#### 【0114】

また、現像液の濃縮物の状態と水に希釈後の状態を目視で観察した。評価結果は表1に示す。

#### 【0115】

(現像液の濃縮物1の組成)

水酸化カリウム	0.15 g
炭酸カリウム	1.0 g
ポリオキシエチレンナフチルエーテル (n=13)	5.0 g
エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム2水和塩	0.1 g

(現像液の濃縮物2の組成)

水酸化カリウム	0.15 g
炭酸カリウム	2.0 g
ラウリル硫酸ナトリウム	1.0 g
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体 (分子量: 約 10000、EO 比 70%)	3.0 g
エチレンジアミンジコハク酸 2 ナトリウム (現像補充液の濃縮物 1 の組成)	0.1 g
水酸化カリウム	0.6 g
炭酸カリウム	1.0 g
ポリオキシエチレンナフチルエーテル (n = 13)	5.0 g
エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム 2 水和塩 (現像補充液の濃縮物 2 の組成)	0.1 g
水酸化カリウム	0.6 g
炭酸カリウム	2.0 g
ラウリル硫酸ナトリウム	1.0 g
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体 (分子量: 約 10000、EO 比 70%)	3.0 g
エチレンジアミンジコハク酸 2 ナトリウム	0.1 g
(比較現像液 1 の組成) (濃縮していない通常の現像液)	
珪酸カリウム水溶液 (SiO <sub>2</sub> : 26 質量%, K <sub>2</sub> O: 13.5%)	40.0 g/L
水酸化カリウム	4.0 g/L
エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム 2 水和塩	0.5 g/L
ポリオキシエチレン (13) ナフチルエーテルスルホン酸塩	20.0 g/L
残余の成分は水。	

## 【0116】

(比較現像液の濃縮物 1 の組成) (濃縮されているが水を 80% 含有)

珪酸カリウム水溶液 (SiO <sub>2</sub> : 26 質量%, K <sub>2</sub> O: 13.5%)	40.0 g
--	--------



水酸化カリウム	4.0 g
エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム 2 水和塩	0.5 g
ポリオキシエチレン (13) ナフチルエーテルスルホン酸塩	20.0 g
水	35.0 g

(比較現像液の濃縮物 2 の組成) (水の含有量は 1% 以下)

珪酸カリウム水溶液 (SiO<sub>2</sub>: 26 質量%, K<sub>2</sub>O: 13.5%)

40.0 g

水酸化カリウム	4.0 g
エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム 2 水和塩	0.5 g
ポリオキシエチレン (13) ナフチルエーテルスルホン酸塩	20.0 g

上記組成物を作製後、60℃で加熱乾燥した後の固形物

(比較現像補充液の濃縮物 1 の組成)

珪酸カリウム水溶液 (SiO<sub>2</sub>: 26 質量%, K<sub>2</sub>O: 13.5%)

40.0 g/L

水酸化カリウム	4.0 g/L
エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム 2 水和塩	0.5 g/L
ポリオキシエチレン (13) ナフチルエーテルスルホン酸塩	20.0 g/L

残余の成分は水。pH: 12.3

版面保護剤 (ガム液) (1 L 水溶液処方)

白色デキストリン	5.0 質量%
ヒドロキシプロピルエーテル化デンプン	10.0 質量%
アラビアガム	1.0 質量%
燐酸第 1 アンモン	0.1 質量%
ジラウリルコハク酸ナトリウム	0.15 質量%
ポリオキシエチレン (13) ナフチルエーテル	0.5 質量%
エチレングリコール	1.0 質量%
エチレンジアミンテトラ酢酸 2 ナトリウム	0.005 質量%
エチルパラベン	0.005 質量%

【0117】

【表 1】

使用濃縮物及び現像液	形状	取り扱い性	希釈後状況	現像による 画像形成	備 考
現像液の濃縮物1	ペースト状	軽い。粘調の為やや扱いにくい。	透明液体	※1	本発明
現像液の濃縮物2	粉状	軽く、使いやすい。	透明液体	※1	本発明
比較現像液1	液体	質量が大きくなり、扱いにくい。	透明液体	※1	比較
比較現像液の濃縮物1	固体と液体に分離	軽いが、分離して使用不可。	水に完全に溶解せず	※2	比較
比較現像液の濃縮物2	固体	軽いが、固化して使用不可。	水に完全に溶解せず	※2	比較
現像補充液の濃縮物1 (処理開始時は現像液1を使用)	ペースト状	軽い。粘調の為やや扱いにくい。	透明液体	※1	本発明
現像補充液の濃縮物2 (処理開始時は現像液2を使用)	粉状	軽く、使いやすい。	透明液体	※1	本発明
比較現像補充液の濃縮物1 (処理開始時は比較現像液1を使用)	液体	質量が大きくなり、扱いにくい。	透明液体	※1	比較

※1: 正常な画像が得られた

※2: 現像不良が生じた

【0118】

表1から、本発明の現像液及び現像補充液の濃縮物は、水で希釈したときに不

溶解等の問題もなく、正常な画像が得られることが分かる。

【 0 1 1 9 】

【発明の効果】

本発明により、軽量で使いやすく、水で希釈したときに不溶解等の問題が生じない、平版印刷版の現像液の濃縮物及び現像補充液の濃縮物を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 軽量で使いやすく、水で希釈したときに不溶解等の問題が生じない、平版印刷版の現像液の濃縮物及び現像補充液の濃縮物を提供する。

【解決手段】 アルミニウム板支持体表面にエチレン性不飽和結合含有単量体、光重合開始剤、および高分子結合剤からなる光重合型感光性樹脂組成物の感光層が形成された平版印刷版の現像液の濃縮物において、水分の含有率が10質量%以下であり、珪酸塩の含有量が $\text{SiO}_2$ 質量換算で0.5%以下であることを特徴とする現像液の濃縮物及び現像補充液の濃縮物並びにこの濃縮物を用いた現像液と該現像液より得られる平版印刷版。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 7 1 9 4 5
受付番号	5 0 2 0 1 9 4 8 6 4 9
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月24日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 7 1 9 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年    8 月 1 4 日  
    [変更理由]          新規登録  
        住 所            東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
        氏 名            コニカ株式会社
  
2. 変更年月日            2 0 0 3 年    8 月    4 日  
    [変更理由]          名称変更  
        住 所            東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
        氏 名            コニカミノルタホールディングス株式会社
  
3. 変更年月日            2 0 0 3 年    8 月 2 1 日  
    [変更理由]          住所変更  
        住 所            東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
        氏 名            コニカミノルタホールディングス株式会社